

氏 名	森 棟 文 夫 もり むね ふみ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1235 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	アルミニウム凝固結晶粒微細化の研究 —微量 Ti および B の結晶粒微細化作用の機構—

論文調査委員 (主 査) 教 授 尾 崎 良 平 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 近 藤 良 夫

論 文 内 容 の 要 旨

アルミニウム及びその合金の凝固結晶粒の微細化処理は工業的に極めて重要であるが、一般に行われる微量の Ti 及び B 添加による微細化の機構説には問題点が多い。本論文はこれらの元素の役割りを明確にする目的で、核生成作用をもつといわれる TiAl_3 晶, TiC 粒子, TiB_2 粒子などの溶融 Al 中における熱力学的安定性及び凝固結晶粒に対する各粒子の核生成作用を実験的に研究した結果をまとめたもので、6 章からなっている。

第 1 章は序論で、アルミニウムの凝固結晶粒微細化処理の目的と方法ならびに微細化現象に関する従来の研究を述べ、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章では、工業用純 Al 及び高純度 Al から作製した TiAl_3 晶を含む Al-Ti 微細化用合金を高純度 Al に添加して、0.15% Ti 以上では TiAl_3 晶が微細化作用をもつが、0.15% Ti 以下では 700℃ での TiAl_3 の溶解速度は遅く溶解途中の TiAl_3 晶もある程度微細化作用をもつこと、また工業用純 Al から作製した微細化用合金添加では TiAl_3 晶以外に 760℃ 以上で容易に消滅するが 700℃ では長時間有効な微粒子の存在することを示している。

第 3 章では、Al 粉と TiC 粉の混合ペレットの真空加熱保持後の X 線回折の結果及び溶解 Ti 量の分析値から溶融 Al 中の TiC 相の熱力学的平衡条件を状態図的に明らかにし、 $\text{Al (液)} + \text{TiC} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{TiAl}_3$ の包共晶反応が存在し、0.15% Ti 以下の溶質濃度の溶融 Al 中では TiC は非平衡状態にあることを示し、また溶融 Al-Ti 合金と黒鉛の接触反応で TiC が生成する下限温度として 832℃ を、Ti 下限濃度として 0.64% を示している。また、 TiC 粒子を含む微細化用合金を 720℃ の溶融高純度 Al に総 Ti 量として 0.1% 添加した後時間の経過とともに一方向凝固試料中で結晶粒数と TiC 粒子数がともに同様の減少を示す原因は TiC の分解にあること、結晶粒内組織の EPMA より TiC 粒子が凝固核であること、ならびに粒度分布と添加量から計算した TiC 粒子数と凝固結晶粒数との関係から TiC 粒子の核生成能の定量的評価を行って TiC 粒子約 20 個に 1 個の割合で結晶粒が生成することを明らかにし、工業用微細化用合金にも TiC 粒子が存在して凝固核として寄与するが、その他に 700℃ では安定で 850℃

では分解する凝固時核生成作用をもつ微粒子の存在を示し、さらに TiC 粒子を含む溶融 Al-0.14% Ti 合金を 900℃ で10分遠心分離した後凝固した試料の結晶粒数の遠心力増加に伴う減少割合が計算によって得た TiC 粒子数の残存比率の減少と一致することから TiC 粒子の凝固核作用を確認している。

第4章では、Ti, B を併用添加した場合の TiB₂ 粒子の重力偏析による固液分離を利用し種々の分析手段により Al-Ti-B 系状態図の Al 側隅での液相面を明らかにし、TiAl₃ 液相面はBの添加によって変化せず、TiAl₃ 液相面と TiB₂ 液相面の境界線は共晶線、TiB₂ 液相面と Al 液相面の境界線は包晶線であり、微量Bによって TiB₂ 粒子が生成し、Ti, B 濃度(%)が $0 < \text{全 Ti 量} - 2.07 \times \text{全 B 量} < 0.15$ の範囲であれば Al の凝固前に生成する粒子は TiB₂ のみであることを示した。また TiB₂ 粒子を含む Al-0.1% Ti の上澄液の凝固結晶粒は TiB₂ 粒子の沈降減少に伴い粗大化すること、TiB₂ 粒子が花柄状デンドライトの中心にあること、試料中の TiB₂ 粒子の粒度分布から計算した TiB₂ 粒子数は凝固結晶粒数にはほぼ比例し、粒子数 100 個に結晶粒 1 個の割合であること、さらにこれらの TiB₂ 粒子の核生成作用は溶質 Ti との相乗作用によることなどを明らかにした。また、高純度 Al から作製した Al-Ti 系微細化用合金を添加した高純度 Al-0.1% Ti 合金は微細化しないが、工業用純 Al から作製した微細化用合金を同様に添加して微細化する理由を微量Bのスパークイオン型質量分析器、イオンマイクロアナライザー等により TiB₂ 粒子の生成にあることを示している。

第5章では、TiC, TiB₂ を含有しない Al-0.1% Ti 合金に CO₂ 及び N₂ ガスを吹込むことにより生成する α -Al₂O₃, Al₄C₃ 及び AlN のいずれもが核生成能をもたないことを示している。

第6章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

アルミニウム及びその合金の鋳塊及び鋳物の製造に当り凝固結晶粒の微細化処理は極めて重要である。一般に微量 Ti 及びBの添加が行われるが、Ti 及びBの添加用合金の作製時ならびに溶融 Al への合金添加後凝固までの間におけるこれら元素の挙動は未だ明らかでない点が多い。この論文は Ti 及びBを溶融 Al に添加した場合の TiAl₃ 晶、TiC 粒子、TiB₂ 粒子などの生成条件及びこれら粒子の Al 凝固結晶粒に対する核生成作用を実験的に明らかにしたもので、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) 一般に微細化用 Al-5% Ti 合金は TiAl₃ 晶を含み、高純度 Al に0.15% Ti 以下の量を添加すると、TiAl₃ 晶の溶解速度は速いが、比較的低温では残留して凝固核として作用し得ることを示した。

(2) 溶融 Al 中の TiC 相の熱力学的平衡条件を状態図的に明らかにし、 $\text{Al(液)} + \text{TiC} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{TiAl}_3$ の包共晶反応が存在し、0.15% Ti 以下の溶融 Al-Ti 系合金中では TiC は非平衡状態にあること、溶融 Al-Ti 合金が黒鉛と接触して容易に TiC 粒子が生成する温度は Ti 濃度によって変化することおよび TiC 粒子の分解は TiAl₃ より遅いことなどを明らかにした。

(3) 溶融 Al 中の TiB₂ 相の熱力学的平衡条件を状態図的に明らかにし、微量Bの添加で TiB₂ 粒子が生成し、Ti, B 濃度が $0 < \text{全 Ti \%} - 2.07 \times \text{全 B \%} < 0.15\%$ の範囲内では Al 凝固までに TiB₂ 粒子のみが生成することを示した。

(4) TiC の分解，融液の遠心分離及び TiB_2 の自然沈降による上澄液の凝固結晶粒とこれら粒子数との相関関係，これら粒子の粒度分布から計算される TiC 及び TiB_2 粒子の核生成能の定量的評価，成長結晶中におけるこれら粒子の同定などから TiC 及び TiB_2 粒子の凝固核生成作用を明らかにした。

(5) TiB_2 粒子による凝固結晶粒微細化には溶質元素の存在の必要なこと及び微量 B の精密分析から工業用純 Al を使用した Al-Ti 系微細化用合金には TiB_2 粒子が存在し，高純度 Al の凝固結晶粒微細化に寄与することなどを明らかにした。

(6) 溶融 Al-0.1% Ti 合金に CO_2 又は N_2 ガスを吹込むと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， Al_4C_3 又は AlN が生成するが，いずれも凝固時には有効な核生成能をもたないことを示した。

以上要するにこの論文は，Ti 及び B 添加による Al の凝固結晶粒微細化に作用する TiAl_3 晶，TiC 粒子， TiB_2 粒子の熱力学的安定性を明らかにするとともに凝固試料中におけるこれらの物質を同定し，それらの分散度が結晶粒度に及ぼす影響を明らかにして，これら粒子の核生成能を評価したもので，工業上は勿論学術上にも寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。